

酸化鉄還元の格子欠陥化学 (1)



岩瀬 正 則*・一 瀬 英 爾*

Defect Chemistry of Iron Oxides and Its Relevance to the Reduction of Iron Ores in Blast Furnace

Masanori IWASE and Eiji ICHISE

1. 緒 言

本稿では高炉シャフト部で起こると考えられる酸化鉄の還元反応を想定し、反応の進行とともに固体酸化物内でどのような拡散現象が起きているかを考察する。

高炉シャフト部での固体酸化物内拡散は、すべて多元系拡散であり、これらの拡散を取り扱う鍵は現象論方程式である。この方程式は一般に

$$J_i = \sum L_{ij} X_j$$

(J_i , i の流束; L_{ij} , 現象論係数; X_j , Driving force) と書ける。ところがこの方程式はこのままの形では非常に使いにくい。例えば CRANK の著書には、種々の初期境界条件下での拡散方程式の解析解が収録されているが、現象論方程式から導いた解は 1 例も出ていない。現象論方程式をもつと使いやすい形にする必要がある。これは具体的には、多元系相互拡散係数の物理的意味を明らかにし、トレーサー拡散係数と相互拡散係数の関係を導くことにはかならない。このためには、まず高炉内反応が進行する時、固体酸化物内でどのような拡散が起り得るかを明らかにする必要がある。ところが従来このような議論はほとんど行われていない感がある。

そこで本稿では、まず高炉シャフト部で還元反応が進行していく時「どのような物質がどの方向に拡散するのか？」を固体酸化物中の格子欠陥、電子欠陥の動きに注目して考える。最初に格子欠陥の熱化学について概観し、その後、上記の内容を考えていくことにする。

2. 拡散係数の定義

本稿では拡散係数を次のように定義する。

D_i : 拡散種 i の自己拡散係数

D_i^* : 拡散種 i のトレーサー拡散係数

D_V : 空孔の拡散係数

\tilde{D} : 相互拡散係数または化学拡散係数

D_i は濃度勾配あるいは化学ポテンシャル勾配のない均一な物質中での i の拡散係数を指し、トレーサー拡散

係数とは物理的意味が異なる。 D_i と D_i^* の比を相関係数という。相関係数の物理的意味やその計算方法などについては文献 1)~5) を参照されたい。

酸化物中の拡散は、空孔機構による事が多い⁶⁾。故に空孔の見掛けの拡散係数を定義しておくると便利である⁷⁾。

$$D_V = D_i (n_i / n_{V_i}) \dots\dots\dots (1)$$

(n_i : i のモル濃度, n_{V_i} : V_i のモル濃度)

相互拡散係数は、FICK の第一法則の比例定数として次式で定義される;

$$\tilde{D} = -J_i / (dC_i / dX) \dots\dots\dots (2)$$

C_i : 濃度 (mol/cm³); X : 距離

固体酸化物中の相互拡散係数の測定方法は文献 8)~11)、また種々の初期・環境条件下での (2) 式の解析解は文献 12)、13) を参照されたい。

通常、相互拡散係数はトレーサー拡散係数より 10~100 倍大きい¹⁴⁾。例としてウスタイト中の \tilde{D} , D_i^* , D_i を Fig. 1 に示す。相互拡散係数とトレーサー拡散係数との関係式については文献 6), 7), 14)~16) を参照されたい。この関係式を用いて D_i^* の実測値から \tilde{D} を計算するには熱力学データが必要である。ウスタイトの場合には熱力学データが精度良く測定されているが (Table 1¹⁷⁾ 参照)、他の酸化物では熱力学データの無い場合がある。このような時には欠陥化学の手法が役立つ。

3. 格子欠陥の熱化学

固体中の格子欠陥や電子欠陥に注目して、欠陥構造と物質移動、熱力学的性質、電気電導などとの関係を研究する分野を欠陥化学 (Defect chemistry) または欠陥熱化学 (Defect thermochemistry) という。

3.1 欠陥の表現方法

欠陥化学では格子欠陥も化学種とみなす。欠陥の表現には種々の方法が提案されているが¹⁹⁾²⁰⁾、本稿では KRÖGER-VINK の方法²⁰⁾を用いる。この方法では空孔を V と表す。これに下付きの添え字をつけて正常格子の位

昭和 59 年学振 54 委員会にて発表 昭和 60 年 5 月 20 日受付 (Received May 20, 1985) (依頼解説)

* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahon-machi Sakyo-ku Kyoto 606)

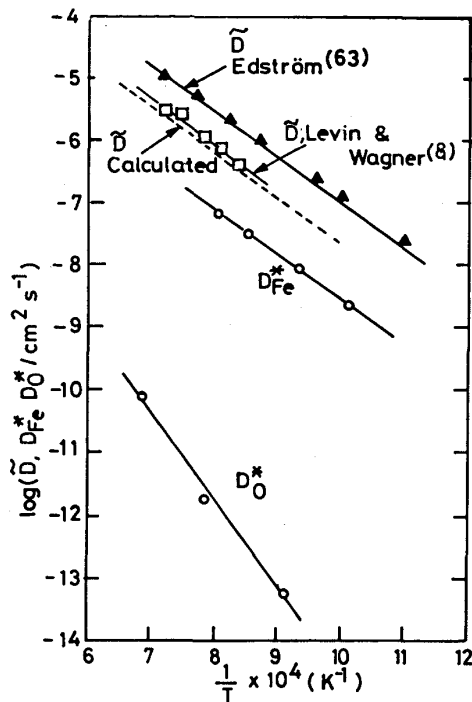


Fig. 1. Tracer diffusivities of iron and oxygen, and inter-diffusivity in wustite.

Table 1. Thermodynamic properties of wustite at 1000°C after SPENCER and KUBASCHEWSKI¹⁷⁾.

y in Fe _{1-y} O	No	ln N _{Fe}	ln a _{Fe}	ln a _{Fe} ln C _{Fe}
0.0566	0.5146	0.7228	-0.3217	31.92
0.0654	0.5169	0.7275	-0.6079	31.62
0.0741	0.5192	0.7323	-0.9009	32.19
0.0826	0.5215	0.7371	-1.1978	32.77
0.0909	0.5238	0.7419	-1.4988	32.59
0.0991	0.5261	0.7468	-1.8030	33.92
0.1071	0.5283	0.7514	-2.0990	37.02
0.1150	0.5305	0.7561	-2.4277	38.31
0.1228	0.5327	0.7608	-2.7664	

Table 2. Expression of lattice and electron defects in wustite.

V _{Fe} ²⁻	Iron cation vacancy with minus two charges relative normal iron site.
Fe _i ²⁺	Interstitial ferrous cation with plus two charge relative to normal lattice site.
Fe _i ³⁺	Ferric cation on an iron site with plus three charges relative to normal iron site.
Fe _{Fe} ²⁺	Ferrous cation on an iron site.
O _O ²⁻	Oxygen anion on an oxygen site.
O _i ²⁻	Interstitial oxygen anion with minus two charges relative to normal lattice site.
V _O ²⁺	Oxygen anion vacancy with plus two charges relative to normal lattice site.
h [•]	electron hole.
e [']	excess electron.

置を表す。また侵入型の格子位置は *i* で表す。正常格子を基準とした相対電荷は上付き添え字によって示す。' は正、' は負、また * は中性電荷を表す。この方法によってウスタイト中の考え得るすべての格子欠陥を表すと Table 2 のようになる。なお過剰電子と正孔はそれぞれ *e'* と *h[•]* によって表す。

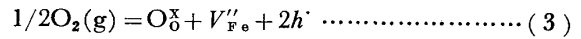
3.2 欠陥平衡の表現

格子欠陥、電子欠陥を化学種とみなすことにより、種々の欠陥平衡を表現できる。ただしこの表現には次の約束を守らなければならない⁶⁾。

- (1) 格子比一定の規則；アニオンとカチオンに対して許されるサイトの比は常に一定である。
- (2) 質量保存の規則；欠陥平衡式の右辺と左辺では、質量は保存される。ただし、空孔と電子欠陥の質量はゼロとみなす。
- (3) 電気的中性の条件；欠陥平衡式の右辺と左辺で電荷は等しい。

3.3 ウスタイトの欠陥モデル

ウスタイト (Fe_{1-y}O) の欠陥モデルには単純空孔モデルがよく使われる^{6)21)~27)}。このモデルでは格子欠陥として V_{Fe}²⁻ を、電子欠陥として h[•] を考える。ウスタイトと気相との平衡は次式で表される。



(3) 式の平衡定数は

$$K(3) = [O_O^{2-}] [V_{Fe}^{2-}] [h^{\bullet}]^2 / P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。ここで [] は格子分率を表す。このモデルでは欠陥種は V_{Fe}²⁻ と h[•] だけを仮定しているから [O_O²⁻] = 1 である。つぎにウスタイト中の電気的中性の条件を書き表すと

$$2[V_{Fe}^{2-}] = [h^{\bullet}] \dots\dots\dots (5)$$

となる。また

$$[Fe_{Fe}^{2+}] = 1 - y \dots\dots\dots (6)$$

$$[V_{Fe}^{2-}] = y \dots\dots\dots (7)$$

であるから (5), (6), (7) を (4) へ代入して整理すると、

$$K(3) = 4y^3 / P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

となつて、*y* は P_{O₂} の 1/6 乗に比例することになる。ウスタイト中の log *y* と log P_{O₂} の関係を Fig. 2 に示す。実測値¹⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾は、ほぼ傾き 1/6 の直線上にある。つまり、この単純空孔モデルからウスタイト中の主たる欠陥は V_{Fe}²⁻ であり、その濃度は *y* であることがわかる。このモデルがほぼ妥当なものであることは Fe のトレーサー拡散係数³⁰⁾と比重測定²¹⁾を組み合わせることで証明できる。つまり、欠陥モデルを用いると、このような測定がなくとも、欠陥種とその濃度がかなり予測できる。これが欠陥化学の大きな利点である。

3.4 WAGNER の式

単純空孔モデルを用いると Fe_{1-y}O 中のトレーサー拡散係数と相互拡散係数の関係は次式のようになる。

$$\therefore \tilde{D} = 3D_{Fe}^*(1-y)/y \dots\dots\dots (9)$$

この式は WAGNER の式と呼ばれる。導出は成書⁶⁾¹⁴⁾¹⁶⁾を参照されたい。(9)式より求めた \tilde{D} の値と LEVIN and WAGNER⁹⁾が実験的に求めた \tilde{D} の値をまとめると Table 3 のようになる。 \tilde{D} (計算値) と \tilde{D} (実測値) はよく一致しているとみなせる。

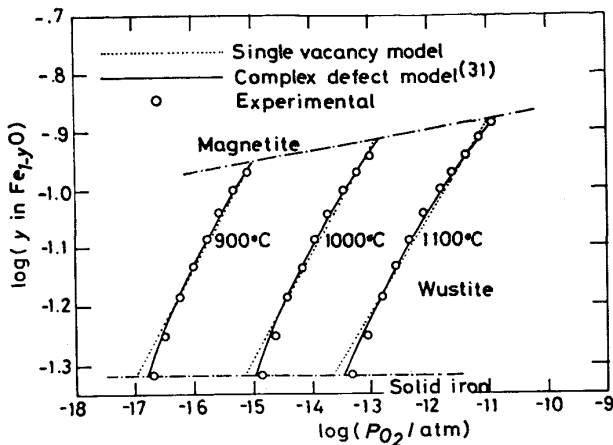


Fig. 2. Non-stoichiometry in wustite.

Table 3. Tracer diffusivity of iron and inter-diffusivity in wustite.

	Atomic ratio of oxygen to iron	
	1.050	1.075
Tracer diffusivity of iron	$9.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$	$2.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$
Inter-diffusivity (Experimental)	$3.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$	$2.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$
Inter-diffusivity (Calculated with eq. (9))	$5.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$	$8.0 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$
Inter-diffusivity (Calculated with eq. (49))	$2.7 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$	$6.0 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

3.5 ウスタイトの複合欠陥モデル

複合欠陥モデルを用いると $\log y$ と $\log P_{O_2}$ の関係は単純空孔モデルよりも実測値とさらに良く一致する³¹⁾³²⁾. このモデルでは, 侵入型の鉄イオン1個と鉄イオン空孔2個から成る複合欠陥の存在を仮定する. この時, 鉄イオンが侵入型に入り得るのは4面体位置のみであり, 鉄イオン空孔は8面体位置にのみ生成すると制限条件をつけておく. また記述に便利なように, この複合欠陥を Fe と表すことにする. すなわち

$$Fe_C \equiv V_{Fe} Fe_i V_{Fe} \dots \dots \dots (10)$$

と定義する. 複合欠陥以外に3個のFeイオンの存在も考える. また複合欠陥には, 中性のものとマイナス1個のものと2通りあると考える. 電子欠陥については, 正孔のみを考えるが, 正孔と $Fe_{F.}$ とは同一のものとみならず. つまり

$$Fe_{F.} \equiv Fe_{F.}^x + h' \dots \dots \dots (11)$$

である. 最初にウスタイトと気相との平衡を表す.

$$Fe_{F.}^x + V_i + 1/2 O_2(g) = Fe_{F.}^x + O_{\delta}^x \dots \dots \dots (12)$$

である. ここで V_i はFeイオンが侵入していない侵入型イオンサイトを表す. この(12)式の意味は以下のとおりである.

- (1) 正常格子位置にあるFeイオンと酸素ガスが反応すると,
- (2) Feイオンは正常格子位置から侵入イオンサイトへ追いやられ, Feイオンサイトが一つ空になる.

(3) 酸素イオンのサイトは(酸素ガスがウスタイトへ移行することによつて)一つ増えるので相対的にFeイオンのサイトが一つ空になる.(2)で生成したFeイオン空孔と併せて合計2個のFeイオン空孔ができる.

(4) この2個のFeイオン空孔と侵入型Feイオンと併せて複合欠陥とみなし, Fe_C^x と表す.

格子欠陥相互間の内部平衡は,

$$Fe_{F.}^x + Fe_C^x = Fe_C' + Fe_{F.}' \dots \dots \dots (13)$$

と書ける. 1 mol の $Fe_{1-y}O$ 中のFe原子の個数を全部数えるとFeサイト1個あたり $1-y$ 個のはずであるから

$$[Fe_{F.}^x] + [Fe_C'] + [Fe_C^x] + [Fe_{F.}'] = 1-y \dots \dots (14)$$

が得られる. 一方鉄イオン空孔の個数を全部数えるとFeサイト1個あたり y 個になるはずであるから

$$[Fe_C^x] + [Fe_C'] = y \dots \dots \dots (15)$$

となる. 次に電気的中性の条件は

$$[h'] \equiv [Fe_{F.}'] = [Fe_C'] \dots \dots \dots (16)$$

である. さきにFeイオンが侵入型に入りうるのは, 4面体位置のみであると仮定したが, この4面体侵入サイトの数は8面体サイト(通常のFeイオンサイト)の数の2倍ある. ところが, いったんある4面体侵入サイトにFeイオンが侵入すると, それに隣接する6個の4面体侵入サイトには, Feイオンはもはや侵入できないものと仮定する. この仮定の下で, Feイオンに侵入されていない4面体侵入サイトの数をFeサイト1個あたりで数えると,

$$[V_i] = 2-7\{[Fe_C^x] + [Fe_C']\} \dots \dots \dots (17)$$

が得られる. 最後に欠陥平衡(12)と(13)に質量作用の法則を適用すると,

$$K(12) = [Fe_C^x][O_{\delta}^x]/[Fe_{F.}^x][V_i]P_{O_2} \dots \dots \dots (18)$$

$$K(13) = [Fe_C'] [Fe_{F.}'] / [Fe_{F.}^x] [Fe_C^x] \dots \dots \dots (19)$$

となる. 以上の複合欠陥モデルで得られる式は, (14)~(19)の六つである. この6個の連立方程式を解くと, P_{O_2} は

$$P_{O_2} = \{K(12)(1-2y-\beta)(2-7y)/(y-\beta)\}^{1/2} \dots \dots \dots (20)$$

によつて計算できる. ただし β は

$$\beta = \frac{\{K(12)(1-y) \pm [K(13)^2(1-3y)^2 + 4K(13)(1-2y)]^{1/2}\}}{2[1-K(13)]} \dots \dots \dots (21)$$

である.

$K(12)$ と $K(13)$ に適切な値を代入して計算すると Fig. 2 に示すように単純空孔モデルよりも実験値とよく一致した計算結果が得られる.

ウスタイトについては以上のKOFSTADのモデル以外にも多数の複合欠陥モデルが提案されている^{33)~38)}. いずれも複合欠陥として, 侵入FeイオンとFeイオン空

孔を仮定する。モデルより得られる式の形はそれぞれ異なつてはいるが、仮定は同じである。どのモデルでも、 $\log \gamma$ と $\log P_{O_2}$ の関係は単純空孔モデルよりは実験値とよく一致する。

欠陥モデルの妥当性は計算から得られた γ と $\log P_{O_2}$ の関係が熱力学データと一致するか否かによつて検討される。逆に熱力学データの測定精度を上げれば欠陥構造が推定できる場合もある。この種の研究に VALLETら²⁶⁾ 39) 41) のものがある。彼らは熱力学測定結果から、ウスタイトは order-disorder 変態を持ち、三つの相に分けられるものと推定した。FENDER and RILEY⁴⁰⁾ はその後ジルコニアを用いた起電力法によりこの三つの相境界を確認したと報告している。ただしこれら三つの“相”境界でウスタイトの熱力学的性質が大きく変化するわけではない。

物理的な手段によつてウスタイトの欠陥構造を直接研究しようとする試みもいくつか報告されている。この種の研究結果によれば、ウスタイト中の欠陥構造はモデル計算によつて推定したものと多少異なつている。例えば、高温から急冷したウスタイトのX線回折やTEM観察によると、ウスタイト中の主たる欠陥は、Feイオン空孔四つと侵入型Feイオン一つから成る複合欠陥であると推定されている^{42)~45)}。ただしウスタイト中の拡散や電気電導との関連について考える場合には、欠陥モデルから推定した欠陥構造の方が実験結果を良く説明できる場合が少なくない。

3.6 欠陥モデルの作り方

以上に紹介したウスタイトの複合欠陥モデルから、欠陥モデルの作り方を次のようにまとめることができる。

(1) 最初のステップは欠陥種の仮定である。仮定した欠陥種の数が少ないほどモデルは簡単になる。

(2) 仮定した欠陥種と気相との平衡を書き表す。

(3) 欠陥相互間の内部平衡を記述する。欠陥種を一種類しか仮定しない場合には内部平衡の式は不要である。

(4) サイトの数を数える。単純空孔モデルならこれは(6)、(7)式である。

(5) 電気的中性の条件を書き表す。

(6) 最後に欠陥平衡に質量作用の法則を適用する。

以上によつて得られる連立方程式を解いて、各々の欠陥の濃度を P_{O_2} の関数として求めれば、欠陥モデルが完成する。モデルが単純な場合には、連立方程式も簡単になり、容易に解析解が得られる。欠陥モデルは、パラメーターとして、平衡定数を複数個含んでいる。ゆえに、欠陥モデルを作成した後、非化学量論性と酸素分圧の関係が実測値に合うよう平衡定数をパラメーターとして定めなければならない。ただしこのパラメーターは温度のみの関数で、しかも

$$K = \exp(-\Delta G/RT) \dots\dots\dots (22)$$

(R : ガス定数, T : 温度, ΔG : 自由エネルギー) で表されるような温度依存性を持つていなければならぬ。欠陥モデルを計算機で解けばモデルと実測値が一致するようにパラメーターを選ぶことができるが、求めたパラメーターは、上のような検討が必要である。

作つたモデルが妥当なものかどうか検討する他の方法は、拡散係数あるいは電気電導と比較することである。SCHMALZRIED⁴⁶⁾ は注目する拡散種のトレーサー拡散係数が、格子欠陥 (d) を介したものであるなら、侵入型拡散、空孔拡散を問わず、

$$\frac{D^*(P'_{O_2})}{D^*(P''_{O_2})} = \frac{[d](at P'_{O_2})}{[d](at P''_{O_2})} \dots\dots\dots (23)$$

($[d]$: 欠陥 d の濃度)

が成立するとしている。ゆえに D^* の P_{O_2} 依存性が実験的に決定されていれば(23)式を用いてモデルの妥当性が確認できる。

3.7 マグネタイトの欠陥構造

マグネタイト ($Fe_{3-y}O_4$) は逆スピネル構造を持つた、金属欠乏型の酸化物である。いまスピネルを AB_2O_4 と表すことにしよう。正スピネルならAサイトにはFe 2価イオンが入り、BサイトにはFe 3価イオンが入ることになる。ところがマグネタイトは逆スピネルであるから、Fe 2価イオンはBサイトに入る。一方Fe 3価イオンはAサイトとBサイトの両方に入ると仮定する。(Fe 3価イオンの個数はFe 2価イオンの2倍ある。)

ここで正常格子を次のように約束しておく。

AサイトにFe 2価イオンが入つた時正常格子とみなす。

BサイトにFe 3価イオンが入つた時正常格子とみなす。

このように約束すると、

Aサイトに入つたFe 3価イオンは Fe'_A

Bサイトに入つたFe 2価イオンは Fe''_B

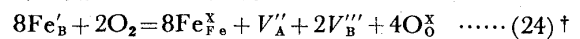
Bサイトに入つたFe 3価イオンは Fe'''_B

と表せる。

先に述べたステップに従つてモデルを作つてみよう。

(1) 欠陥種の仮定: $Fe'_B, Fe'_A, V''_A, V'''_B$ の四つ

(2) 気相との平衡反応:



(3) 格子欠陥相互間の内部平衡:

$$Fe''_B + V''_A = Fe'_A + V'''_B \dots\dots\dots (25)$$

(4) サイトの数:

$$[V''_A] + [Fe'_A] = 1 \dots\dots\dots (26)$$

† (24)式の意味は以下のとおりである。

- (A) BサイトにあるFe 2価イオン8個と酸素ガス分子2個が反応するとBサイトのFeイオンは3個になる。
- (B) 酸素ガスはマグネタイト中に4個の正常酸素イオンサイトを生成する。
- (C) 同時にFeイオンサイトは3個増え、Feイオン空孔が三つできる。
- (D) この三つの空孔のうち二つはBサイトにあり、一つはAサイトにある。

$$[V_B'''] + [Fe_B^x] + [Fe_B^x] = 2 \quad (27)$$

$$[O_B^x] = 4 \quad (28)$$

$$[V_A''] + [V_B'''] = y \quad (29)$$

(5) 電気的中性の条件:

$$2[V_A''] + 3[V_B'''] + [Fe_B^x] = [Fe_A'] \quad (30)$$

以上の式から (質量作用の法則を適用して) y と P_{O_2} の関係を導いてみよう. 三つのケースにわけて考える.

(i) $[V_B'''] \ll [V_A''] = y$ すなわちイオン空孔は主として A サイトに生じる場合には (27) 式より,

$$[Fe_B^x] = [Fe_B^x] = 1 \quad (31)$$

である。

一方 (30) 式より

$$[Fe_A'] = 1 + 2[V_A''] = 1 + 2y \quad (32)$$

となり, さらに質量作用の法則を適用すると

$$K(24) = y[V_B''']^2 / P_{O_2}^2 \quad (33)$$

$$K(25) = (1 + 2y)[V_B'''] / y \quad (34)$$

が得られる. (32), (33), (34) より $[V_B''']$ を消去すると

$$K(24) = y^3 K(25)^2 / (1 + 2y)^2 P_{O_2}^2 \quad (35)$$

が得られ, y が十分小さければ (35) より

$$y = \{K(24) / K(25)^2\}^{1/3} P_{O_2}^{2/3} \quad (36)$$

となつて y は P_{O_2} の $2/3$ 乗に比例する.

(ii) $[V_A''] \ll [V_B'''] = y$ すなわちカチオン空孔が主として B サイトに生じる場合, および

(iii) $[V_A''] = [V_B'''] = y/2$ すなわちカチオン空孔が A サイトと B サイトにも等分に生じる場合にも, それぞれ同様の手法により, 「 y は P_{O_2} の $2/3$ 乗に比例する。」という結果が得られる.

$\log y$ と $\log P_{O_2}$ の関係を Fig. 3 に示した. 1400°C では傾き $2/3$ の直線関係の得られる部分がある. 一方多結晶マグネタイト中の D_{Fe}^* と $\log P_{O_2}$ の関係は Fig. 4 に示すようである⁴⁸⁾. Fe トレーサの拡散が空孔機構による場合には, 上記の欠陥モデルから

$$D_{Fe}^* \propto \{[V_A''] + [V_B''']\} = y \propto P_{O_2}^{2/3} \quad (37)$$

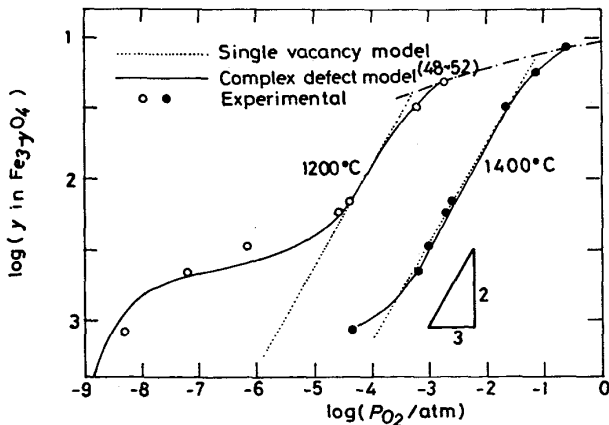


Fig. 3. Non-stoichiometry in magnetite.

[†] B サイトの格子分率は 2 である. 空孔が A サイトに生じると仮定しているため, B サイトにある Fe 3 価イオンと Fe 2 価イオンの個数は等しい.

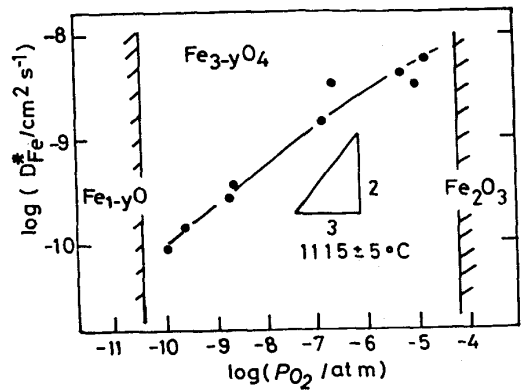
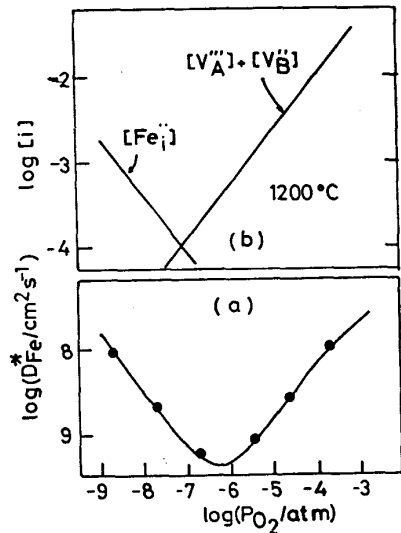


Fig. 4. Tracer diffusivity of iron in poly-crystalline magnetite as the function of oxygen partial pressure.



(a) Tracer diffusivity of iron.
(b) Concentrations of lattice defects.

Fig. 5. Tracer diffusivity of iron, and concentrations of lattice defects in single crystal magnetite as the function of oxygen partial pressure.

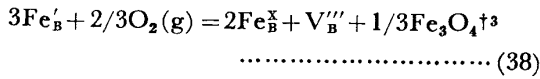
となる. Fig. 4 中, 直線の傾きは 0.8 で $2/3$ に比較的近い. 故にこのモデルは D_{Fe}^* の P_{O_2} 依存性を説明するにはかなり役立つことがわかる. ところが, 1200°C では Fig. 3 に示すようにこのモデルは実測値と一致しない.

3.8 マグネタイトの複合欠陥モデル

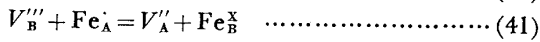
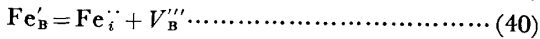
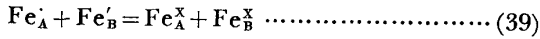
SCHMALZRIED and DIECKMANN^{48)~52)} らは, マグネタイト中に侵入型 Fe イオンの存在を仮定した欠陥モデルを提唱している. このモデルでは, 単結晶マグネタイトについては D_{Fe}^* の P_{O_2} 依存性をよく説明できる. 単結晶マグネタイトは多結晶マグネタイトと異なり, Fig. 5 (a) に示すような D_{Fe}^* の P_{O_2} 依存性を示す. このような D_{Fe}^* の P_{O_2} 依存性は先に述べた単純空孔モデルでは説明できないことは明白である. 先のステップに従つてこのモデルを概観してみる.

(1) 欠陥種の仮定: Fe_B^x , Fe_A' , Fe_i' , V_B'' を仮定する.

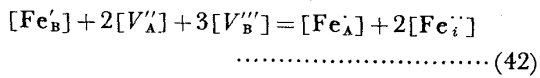
(2) 気相との平衡:



(3) 欠陥相互間の内部平衡:



(5) 電気的中性の条件:



(6) サイトの数:

$$y = [\text{V}'''_{\text{B}}] + [\text{V}'_{\text{A}}] - [\text{Fe}'_{\text{i}}] \quad (43)$$

以上の式から y と P_{O_2} の関係を導くには次のように仮定すると計算が簡単になる。

仮定1: Aサイトの空孔濃度とBサイトの空孔濃度は等しい。

仮定2: Aサイトの Fe 3価イオンの数とBサイトの Fe 3価イオンの数も等しい。仮定1と2から $K(41)=1$ とすることができる。

仮定3: Aサイトの Fe 2価イオンの数とBサイトの Fe 2価イオンの数も等しい。仮定1と3から $K(39)=1$ とすることができる。

DIECKMANN らは $K(38)=24$, $K(40)=10$ とした場合, Fig. 3 に示すように $\log y$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係は実測値とよく一致すると報告している。

SCHMALZRIED の侵入型 Fe イオン複合欠陥モデルを用いてマグネタイト中の格子欠陥濃度を計算すると Fig. 5 (b) のような酸素分圧依存性を示す。酸素分圧が高い時は, 主たる欠陥はAサイトまたはBサイトの Fe イオン空孔であるが, 酸素分圧が低くなると, 侵入型 Fe

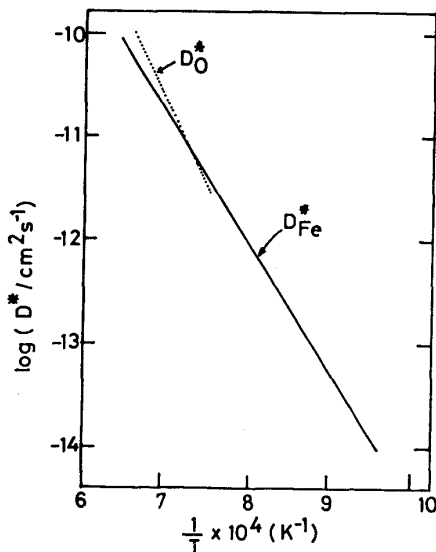
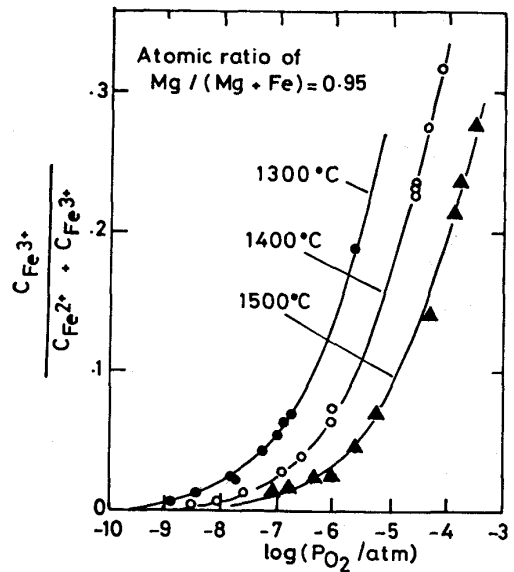
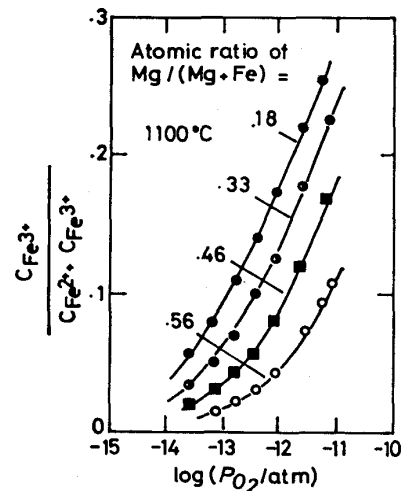


Fig. 6. Tracer diffusivities of iron and oxygen in hematite.

†3 $3\text{Fe}'_{\text{B}} + 2/3\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}^{\text{X}}_{\text{B}} + \text{V}'''_{\text{B}} + 4\text{O}^{\text{X}}_{\text{O}}$ と書いてもよい。



(a) High MgO content.



(b) Low MgO content.

Fig. 7. Relation between $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ and P_{O_2} for magnesio-wustite.

イオンが主たる欠陥となる。図5(a)は単結晶マグネタイト中の Fe のトレーサー拡散係数の酸素分圧依存性を示す。 $\log P_{\text{O}_2} = -6.3$ の付近に極小値が現れるが, これより低 P_{O_2} 側では, Fe イオンの拡散は主として Fe'_{i} の移動によるものであり, 一方高 P_{O_2} 側では V'_{A} または V'''_{B} を介した空孔機構によることがわかる。

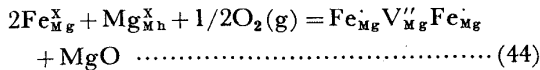
3.9 ヘマタイトの欠陥構造

ヘマタイトは酸素欠乏型の酸化物であり, 欠陥構造は, 酸素イオン空孔または侵入型 Fe イオンであると考えられている⁵³⁾。ヘマタイト中の D_{Fe}^* と D_{O}^* を Fig. 6 に示す。

3.10 マグネシオウスタイトの欠陥構造

マグネシオウスタイトの欠陥構造は単純空孔モデルで推定される場合が多い⁵⁴⁾。一方 PLUSCHKELL ら⁵⁵⁾ はマグネシオウスタイトの複合欠陥モデルを提唱している。

このモデルでは複合欠陥として $Fe_{Mg}^x V_{Mg}'' Fe_{Mg}$ を仮定している。Fig. 7 (a) に示すように MgO 濃度の高い場合には、このモデルは実験値と一致する。 MgO 濃度の低い場合でも、実験値とよく一致した結果が得られているが、実は Fig. 7(b) のような計算結果を得るためにはモデルのパラメーターである次式の平衡定数を Mg と Fe の比によつて変化させねばならなかつた。



ゆえに PLUSCHKELL のモデルは完全なものではない。

その他の複合酸化鉄や酸化鉄固溶体の欠陥構造に関しては、文献 56) や Diffusion and Defect Data⁵⁷⁾ を参照されたい。

文 献

- 1) P. G. SCHEWMON: Diffusion in solid, (1963) [McGraw-Hill Book Co.] 笛木和雄, 北沢宏一訳, 固体内の拡散 (1976) [コロナ社]
- 2) J. BARDEN and C. HERRING: Atom movements (1951), p. 87 [A. S. M.]
- 3) B. RELOY, G. BERANGER and P. LACOMBE: J. Phys. Colloq., 34 (1973), p. 309
- 4) K. COMPAAN and Y. HAVEN: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 786
- 5) J. MULLEN: Phys. Rev., 121 (1961), p. 1649
- 6) P. KOFSTAD: Non-stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Oxides, (1972) [Wiley-Interscience, New York] および W. D. KINGERY, R. F. BOWEN, and D. R. UHLMANN: Introduction to Ceramics, 2nd edition (1976) [John-Wiley and Sons, New York]
- 7) C. WAGNER: in "Atom Movements" (1951) p. 153 [A. S. M.],
- 8) R. L. LEVIN and J. B. WAGNER: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 159
- 9) P. E. CHILDS and J. B. WAGNER: Heterogeneous kinetics at elevated temperatures, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORRELL (1969), p. 26
- 10) P. L. HEMBREE and J. B. WAGNER: Trans. AIME, 245 (1954), p. 1547
- 11) R. CRATER and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 200 (1954), p. 1244
- 12) J. CRANK: Mathematics of Diffusion (1956) [Oxford University Press, London]
- 13) W. JOST: Diffusion in Solid, Liquid and Gases (1952) [Academic Press]
- 14) E. T. TURKDOGAN: Physicochemical properties of moten slags and glasses (1983), p. 30 [The Metal Society, London]
- 15) L. S. DARKEN: Atom Movements (1951), p. 1 [A. S. M.]
- 16) B. C. H. STEELE: Physical chemistry of process metallurgy-Richardson conference, ed. by J. H. E. JEFFES and R. TAIT (1974), p. 1 [I. M. M., London]
- 17) P. J. SPENCER and O. KUBASCHEWSKII: CALPHAD, 2 (1978), p. 147
- 18) A. G. REES: Chemistry of the defect oxide, (1954) [Muthuen, London]
- 19) W. SCHOTTKY: Helbsterprobleme, ed. by W. SCHOTTKY, vol. 4 (1959) [Vieweg und Sohn Braunschweig]
- 20) F. A. KROGER and H. J. VINK: Solid State Physics, ed. by F. Seitz and D. TURNBULL, vol. 3 (1956), p. 307 [Academic Press]
- 21) E. R. JETTE and F. FOOTE: J. Chem. Phys., 1 (1933), p. 29
- 22) C. WAGNER and W. SCHOTTKY: Z. Phys. Chem., B11 (1930), p. 163
- 23) 同上: 同上, B22 (1933), p. 81
- 24) K. HAUFFE and H. PFEIFFER: Z. Metallkd., 44 (1959), p. 27
- 25) D. M. SMITH: J. Phys. Chem. Solid, 19 (1961), p. 167
- 26) P. VALLET and P. RACCAH: Mem. Sci. Rev. Met., 62 (1965), p. 1
- 27) J. BRANSKY and D. S. TANNHAUSER: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 75
- 28) L. S. DARKEN and G. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945), p. 1398
- 29) 同上: 同上, 68 (1946), p. 798
- 30) K. HIMMEL, R. F. MEHL and C. E. BIRCHNALL: Trans. Metall. Soc. AIME, 197 (1953), p. 827
- 31) P. KOFSTAD and A. Z. HED: J. Electrochem. Soc., 115 (1968), p. 102
- 32) M. S. SELTZER and A. Z. HED: 同上, 117 (1970), p. 815
- 33) G. G. LIBOWITZ: Mass Transport in Oxides (1968) [National Bureau of Standards Special Publication no. 296, Washington, D. C.]
- 34) H. SOCKEL and H. SCHMALZRIED: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72 (1968), p. 745
- 35) O. N. SALMON: J. Phys. Chem., 65 (1966), p. 550
- 36) J. S. SMUTS: JISI, 204 (1966), p. 237
- 37) P. DESMARSCAUZ and P. LACOMBE: Mem. Sci. Rev. Met., 60 (1963), p. 809
- 38) G. H. GEIGER, R. L. LEVIN and J. B. WAGNER: J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), p. 947
- 39) P. VALLET, M. KLEMAN and P. RACCAH: Compt. Rend., 256 (1963), p. 136
- 40) B. E. F. FENDER and F. D. RILEY: J. Phys. Chem. Solid, 30 (1969), p. 793
- 41) G. G. LIBOWITZ: Progress in solid state chemistry, 2 (1965), p. 216
- 42) J. R. GAVARRI and D. WEIGEL: J. Solid State Chem., 30 (1969), p. 793
- 43) C. LEBRETON and L. W. HOBBS: Radiation Effect, 74 (1983), p. 227
- 44) C. S. VERMATI and P. W. JACOBS: Crst. Latt. Def. and Amorphous Mat., 10 (1983), p. 19
- 45) W. BURGMAN: Met. Sci., 9 (1975), p. 169
- 46) H. SCHMALZRIED: Progress in solid state chemistry, vol. 2 (1965), p. 265
- 47) 同上: Z. Phys. Chem. N. F., 31 (1962), p. 184
- 48) R. DIECKMANN and H. SCHMALZRIED: 同上, 81 (1977), p. 344
- 49) 同上: 同上, 81 (1977), p. 14
- 50) R. DIEKMAN, T. O. MASON, J. D. HODGE and

- H. SCHMALZRIED: 同上, 82 (1978), p. 778
- 51) R. DIEKMANN: 同上, 86 (1982), p. 12
- 52) R. DIEKMAN, C. A. WITT and O. MASON: 同上, 87 (1983), p. 495
- 53) O. N. SALMON: J. Phys. Chem., 65 (1961), p. 550
- 54) 例えば N. SATA and K. S. GOTO: J. Amer. Ceram. Soc., 65 (1982), p. 158
- 55) P. M. VALET, W. PLUSCHKELL and H. G. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 383
- 56) H. SOCKEL: Defects and Transport in Oxides, Battel Inst. Mater. Sci. Collq., 8th, 1973, ed. by M. SELTZER and R. I. JAFFEE (1974), p. 341 [Plenum Press, New York]
- 57) Diffusion and Defect Data, Trans. Tech. Publications. 本書は年間数冊刊行される。

酸化鉄還元格子欠陥化学(2)は「鉄と鋼」Vol. 72
5月号 (No. 7) に掲載予定。

目次は下記のとおりです。

4. 固体酸化物中の拡散と酸化鉄の還元
 - 4.1 金属の高温酸化
 - 4.2 酸化鉄の固々相還元
 - 4.3 酸化鉄のガス還元
 - 4.4 固体鉄の生成を伴う酸化鉄のガス還元
 - 4.5 高炉内の還元反応
5. 複合酸化鉄および酸化鉄固溶体の還元反応における固体酸化物内拡散
 - 5.1 Fe-Mg-O 系の還元
 - 5.1.1 固体鉄の生成を伴わないマグネシオウスタイトの還元
 - 5.1.2 固体鉄の生成を伴うマグネシオウスタイトの還元
 - 5.2 Fe-Ca-O 系の還元
 - 5.2.1 固体鉄の生成を伴わないカルシオウスタイトの還元
 - 5.2.2 固体鉄の生成を伴うカルシオウスタイトの還元
 - 5.2.3 固体鉄とカルシウムフェライトの生成を伴うカルシオウスタイトの還元
 - 5.2.4 固体鉄と CaO の生成を伴うカルシウムフェライトの還元
 - 5.3 Fe-Si-O 系の還元
 - 5.4 3元系酸化物の還元反応
6. おわりに